

3/19/1 DIALOG(R)File 347:JAPIO (c) 2006 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

05509589 **Image available**

GAS GENERATING AGENT COMPOSITION

Pub. No.: 09-124389 [JP 9124389 A]

Published: May 13, 1997 (19970513)

Inventor: ASANO CHOICHI

SAKUMOTO KEIJI

OCHI KOJI

Applicant: NIPPON OIL & FATS CO LTD [000434] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

Application No.: 07-282213 [JP 95282213]

Filed: October 30, 1995 (19951030)

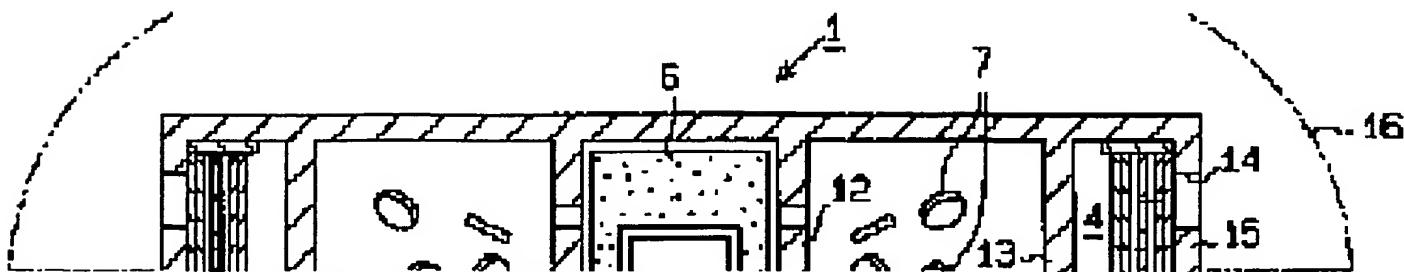
International Class: [6] C06D-005/00; B60R-021/26; C06B-043/00

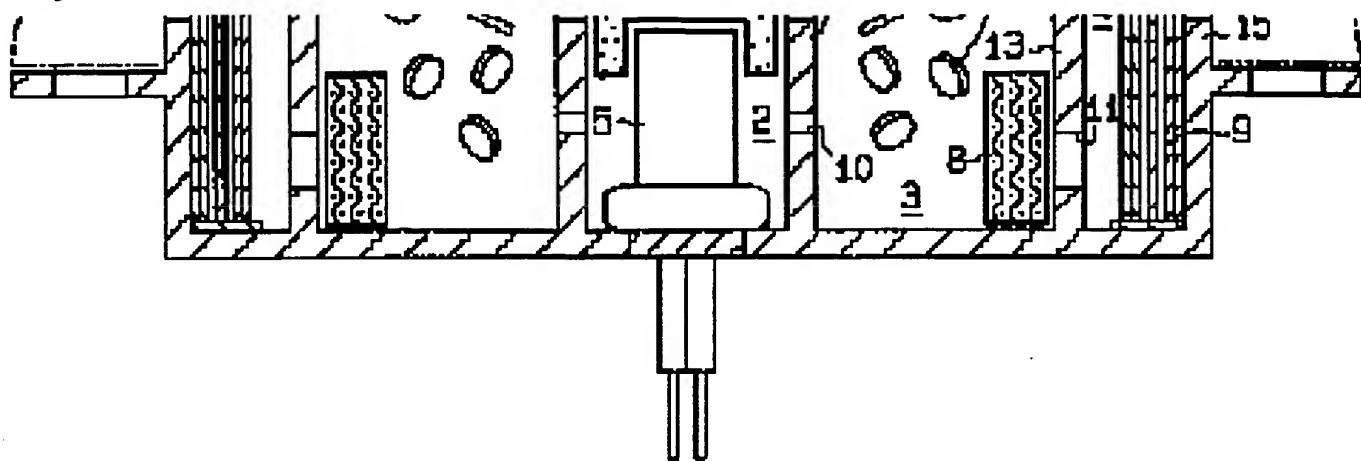
JAPIO Class: 13.9 (INORGANIC CHEMISTRY -- Other); 26.2 (TRANSPORTATION -- Motor Vehicles); 37.2 (SAFETY -- Traffic)

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a gas generating agent capable of miniaturizing and lightening a gas generator because the gas generating agent in the gas generator is reduced by increasing the amount of generated gas and the amount of a cooling agent is reduced by lowering a combustion temperature.

SOLUTION: This gas generating agent contains at least one oxidizing agent selected from hydrazocarbonamide and an oxo-acid salt and at least one regulator of combustion selected from among oxides, chlorides and sulfates of transition elements belonging to groups IV, V and VI in the periodic table. It is preferable to contain at least one reducer selected from among sulfate hydrates, nitrate hydrates, carbonates, carbonate hydrates, hydroxide and hydroxide hydrates of metals belonging to groups III, IV, V and VI in the periodic table. The gas generating agent is filled in the combustion chamber 3 of a gas generator 1.





JAPIO (Dialog® File 347): (c) 2006 JPO & JAPIO. All rights reserved.

© 2006 Dialog, a Thomson business

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-124389

(43)公開日 平成9年(1997)5月13日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 6 D 5/00
B 6 0 R 21/26
C 0 6 B 43/00

識別記号 庁内整理番号
F I
C 0 6 D 5/00
B 6 0 R 21/26
C 0 6 B 43/00

技術表示箇所
Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

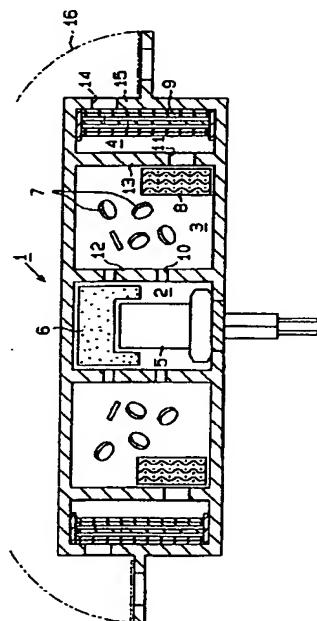
(21)出願番号	特願平7-282213	(71)出願人 000004341 日本油脂株式会社 東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号
(22)出願日	平成7年(1995)10月30日	(72)発明者 浅野 嘲一 愛知県名古屋市緑区有松町大字桶狭間字愛 宕西23-411 (72)発明者 作本 啓司 愛知県知多郡武豊町字西門8 (72)発明者 越智 弘二 愛知県知多郡武豊町字楠2丁目35番地 (74)代理人 弁理士 恩田 博宣

(54)【発明の名称】 ガス発生剤組成物

(57)【要約】

【課題】 生成ガス量を多くすることにより、ガス発生器内のガス発生剤の量を減らすことが可能となり、また、燃焼温度を低下させることにより、冷却剤の量を減らすことが可能となり、ガス発生器の小型軽量化を計ることができるガス発生剤を提供する。

【解決手段】 ガス発生剤7は、ヒドラゾジカルボンアミドと、オキソ酸塩から選ばれる少なくとも1種の酸化剤と、元素周期表の第4、5、6周期に含まれる遷移元素の酸化物、塩化物および硫酸塩から選ばれる少なくとも1種の燃焼調節剤とを含有する。さらに、元素周期表の第3、4、5、6周期の金属の硫酸塩水和物、硝酸塩水和物、炭酸塩、炭酸塩水和物、水酸化物および水酸化物水和物から選ばれる少なくとも1種の減熱剤を含有するのが望ましい。このガス発生剤7は、ガス発生器1内の燃焼室3に装填される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヒドラゾジカルボンアミドと、オキソ酸塩から選ばれる少なくとも1種の酸化剤と、元素周期表の第4、5、6周期に含まれる遷移元素の酸化物、塩化物および硫酸塩から選ばれる少なくとも1種の燃焼調節剤とを含有してなるガス発生剤組成物。

【請求項2】 燃焼調節剤として、さらにカーボンブラックおよび金属粉末から選ばれる少なくとも1種を含有してなる請求項1に記載のガス発生剤組成物。

【請求項3】 ヒドラゾジカルボンアミドと、オキソ酸塩から選ばれる少なくとも1種の酸化剤と、元素周期表の第4、5、6周期に含まれる遷移元素の酸化物、塩化物および硫酸塩から選ばれる少なくとも1種の燃焼調節剤と、

元素周期表の第3、4、5、6周期の金属の硫酸塩水和物、硝酸塩水和物、炭酸塩、炭酸塩水和物、水酸化物および水酸化物水和物から選ばれる少なくとも1種の減熱剤とを含有してなるガス発生剤組成物。

【請求項4】 燃焼調節剤として、さらにカーボンブラックおよび金属粉末から選ばれる少なくとも1種を含有してなる請求項3に記載のガス発生剤組成物。

【請求項5】 元素周期表の第4、5、6周期に含まれる遷移元素の酸化物、塩化物および硫酸塩から選ばれる燃焼調節剤が、酸化チタン、酸化銅、酸化亜鉛、酸化クロム、二酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、五酸化バナジウム、塩化鉄、硫酸マンガンおよび亜クロム酸銅から選ばれる少なくとも1種である請求項1～請求項4のいずれかに記載のガス発生剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、例えばエアバッグを膨張させるためのガス発生装置に装填されるガス発生剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】エアバッグは、例えば自動車の車室内のステアリングホイールに装着され、自動車の衝突時に膨張して乗員を保護する。このエアバッグを膨らませるためのガス発生剤としては、アジ化ナトリウムと各種酸化剤とを主成分とするものが知られている。このようなエアバッグを膨張させるためのガス発生装置を以下、単にガス発生器という。

【0003】アジ化ナトリウムを主成分とするガス発生剤は、燃焼によりガス成分としては清浄な窒素ガスだけを発生する。従って、ガス発生剤としては好ましいものである。しかし、アジ化ナトリウムは強い毒性があり、かつ酸や重金属と接触した際には鋭敏な爆発性物質を形成しやすい。このため、製造時や廃棄時に特段の注意を払う必要がある。また、アジ化ナトリウムを主成分とするガス発生剤は、燃焼後には腐食性のナトリウムやナトリウム化合物を多量に生成する。そのため、廃棄時にこ

れらの中和処理まで実施する必要がある。

【0004】この問題を解決するために、従来よりアジ化ナトリウムを用いないガス発生剤が多方面で研究されている。例えば、特公昭58-20919号公報には、次の(1)、(2)および(3)成分よりなるガス発生剤が開示されている。そのガス発生剤は、(1)アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩素酸塩または過塩素酸塩である酸化剤78～92重量%、(2)酢酸セルロース7.9～17.2重量%、(3)炭素を含有する燃焼調節剤0.1～0.8重量%を含有する。

【0005】炭素を含有する燃焼調節剤としては、例えばアセチレンブラック又はグラファイトが使用される。そして、このガス発生剤は、水、二酸化炭素および酸素からなる生成ガスを、標準状態において、約0.361/g発生する。この生成ガスは、実質的に一酸化炭素を含有しない。

【0006】また、特公昭57-57150公報には、アジカルボンアミド(以下「ADCA」という)とオキソハロゲン酸塩とからなるガス発生剤が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところが、前者の公報に記載されているガス発生剤は、燃焼温度が非常に高い。このため、ガス発生剤がガス発生器に組み込まれて使用されたとき、エアバッグの焼損などを防ぐために生成ガスを充分に冷却しなければならない。従って、ガス発生器の内部に多量の冷却剤を必要とし、ガス発生器の小型化を図る上での障害となる。

【0008】一方、後者の公報に記載されているガス発生剤は発生ガス量が多いが、熱安定性が低いという問題がある。一般に、ガス発生剤の単位重量あたりの生成ガス量をより大きくすることにより、ガス発生器1個あたりのガス発生剤の必要量が少なくなる。このため、ガス発生器の小型軽量化は、より高度に達成される。しかし、このような小型軽量化はいまだ十分に果たされていない。

【0009】更に、上記の公報に記載されているガス発生剤は燃焼速度が遅いという問題点がある。通常、ガス発生剤はペレット状等の形状に成形して使用されるが、所定の時間内に燃焼させるためにはペレットの厚みを薄くしなければならず、ペレット強度の低下を招く。もし、ガス発生器内のペレットが振動等で崩壊して粉状となつた場合、燃焼時に急激な圧力上昇を招き、最悪の場合ガス発生器の破裂を引き起こす可能性があるため、ガス発生剤ペレットの強度は重要な特性となる。

【0010】この発明は上記のような従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、アジ化ナトリウムを含有せず、かつ有毒な一酸化炭素を実質的に生成しないガス発生剤を提供することにある。

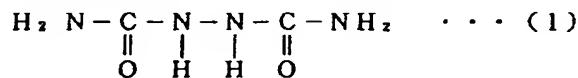
【0011】この発明のその他の目的は、生成ガス量を多くすることにより、ガス発生器内のガス発生剤の量を減らすことが可能となり、また、燃焼温度を低下させることにより、冷却剤の量を減らすことが可能となり、ガス発生器の小型軽量化を図ることができるガス発生剤を提供することにある。

【0012】この発明のさらなる目的は、燃焼速度を増加させることにより、ガス発生剤ペレットの厚みを増加させることができると、ガス発生剤ペレットの強度を増大させることができると、ガス発生剤を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、第1の発明のガス発生剤組成物は、ヒドラゾジカルボンアミドと、オキソ酸塩から選ばれる少なくとも1種の酸化剤と、元素周期表の第4、5、6周期に含まれる遷移元素の酸化物、塩化物および硫酸塩から選ばれる少なくとも1種の燃焼調節剤とを含有してなるものである。

【0014】第2の発明では、第1の発明において、燃焼調節剤として、さらにカーボンブラックおよび金属粉末から選ばれる少なくとも1種を含有してなるものである。第3の発明では、ヒドラゾジカルボンアミドと、オキソ酸塩から選ばれる少なくとも1種の酸化剤と、元素周期表の第4、5、6周期に含まれる遷移元素の酸化物、塩化物および硫酸塩から選ばれる少なくとも1種の燃焼調節剤と、元素周期表の第3、4、5、6周期の金属の硫酸塩水和物、硝酸塩水和物、炭酸塩、炭酸塩水和物、水酸化物および水酸化物水和物から選ばれる少なくとも1種の凍結剤とを含有してなるものである。



次に、酸化剤として使用されるオキソ酸塩としては、オキソハロゲン酸塩、硝酸塩またはオキソ金属酸塩が好適に使用される。オキソハロゲン酸塩としては、塩素酸カリウム(KClO_3)、過塩素酸カリウム(KClO_4)、塩素酸ナトリウム(NaClO_3)、過塩素酸ナトリウム(NaClO_4)、臭素酸カリウム(KBrO_3)、過臭素酸カリウム(KBrO_4)、臭素酸ナトリウム(NaBrO_3)、過臭素酸ナトリウム(NaBrO_4)等アルカリ金属のオキソハロゲン酸塩、その他、過塩素酸銀(AgClO_4)、塩素酸銀(AgClO_3)、過塩素酸バリウム [$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$]、塩素酸バリウム [$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$]、過塩素酸カルシウム [$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$]、過塩素酸コバルト [$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$]、過塩素酸リチウム [LiClO_4]、過塩素酸マグネシウム [$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$]、過塩素酸ズズ [$\text{Sn}(\text{ClO}_4)_2$] 等があげられる。

【0015】第4の発明では、第3の発明において、燃焼調節剤として、さらにカーボンブラックおよび金属粉末から選ばれる少なくとも1種を含有してなるものである。第5の発明では、第1～第4の発明のいずれかの発明において、元素周期表の第4、5、6周期に含まれる遷移元素の酸化物、塩化物および硫酸塩から選ばれる燃焼調節剤が、酸化チタン、酸化銅、酸化亜鉛、酸化クロム、二酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、五酸化バナジウム、塩化鉄、硫酸マンガンおよび亜クロム酸銅から選ばれる少なくとも1種である。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に、この発明の実施形態について詳細に説明する。まず、ガス発生剤が、還元剤としてのヒドラゾジカルボンアミド(以下「HDCA」という)と、酸化剤としてのオキソ酸塩と、燃焼調節剤となりなる場合について説明する。

【0017】HDCAは、炭素、窒素、水素および酸素からなり、下記化学式(1)で示される還元性の化合物である。このHDCAは、酸化剤と配合されて燃焼した際には、多量の二酸化炭素、水、窒素および酸素を生成する。このHDCAは、従来から発泡剤として用いられているADCAの原料、あるいは発泡剤の助剤として用いられている。HDCAは、毒性や危険性も低く、取り扱いが容易である。また、HDCAとしては、市販品をそのまま使用でき、形状、粒径などはガス発生剤の製造に適したもののが適宜選択して使用される。その粒子径は、良好な燃焼を得るために $300\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0018】

【化1】

【0019】硝酸塩としては、硝酸カリウム(KNNO_3)、硝酸ナトリウム(NaNO_3)、硝酸鉛 [$\text{Pb}(NO_3)_2$]、硝酸ストロンチウム [$\text{Sr}(NO_3)_2$]、硝酸バリウム [$\text{Ba}(NO_3)_2$]、硝酸カルシウム [$\text{Ca}(NO_3)_2$]等があげられる。

【0020】オキソ金属酸塩としては、過マンガン酸カリウム(KMnO_4)、過マンガン酸ナトリウム(NaMnO_4)、二クロム酸カリウム($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、ニクロム酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、ニクロム酸アンモニウム [$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$]等があげられる。これらのオキソ酸塩は、室温で安定であり、工業的に製造されており入手が容易であるため好ましい。

【0021】この中でもオキソハロゲン酸塩のアルカリ金属塩である NaClO_4 、 NaClO_3 、 NaBrO_4 、 NaBrO_3 、 KClO_4 、 KClO_3 、 KBrO_4 、 KBrO_3 は、重量あたりの酸素(O_2)発生量が多く、熱安定性が高く、しかも入手が容易であるため好

ましい。また、それらは燃焼時に発生する残渣が塩化カリウム (KCl)、塩化ナトリウム ($NaCl$) 等の毒性の低い塩であるため好ましい。

【0022】酸化剤としては、オキソ酸塩から選ばれる1種または2種以上の混合物が使用される。また、その形状、粒子径などは、ガス発生剤の製造および要求される燃焼特性に適したもののが適宜選択されて使用される。この場合の粒子径は、良好な燃焼を得るために、 $300\mu m$ 以下であることが望ましい。

【0023】次に、ガス発生剤におけるHDCAとオキソ酸塩の割合は、適度な着火性と燃焼速度が得られる範囲で任意に選択される。発生ガス量を大きくするために、可能な限りHDCAを多くすることが好ましいが、燃焼時に一酸化炭素が実質的に生成しないようにする必要がある。

【0024】ここで、実質的に一酸化炭素が生成しない条件とは、生成ガス中に占める一酸化炭素の濃度が 5000ppm 以下であることを意味する。この条件を満たすためのHDCAの含有量の上限は、酸化剤であるオキソ酸塩によって理論上完全に酸化できる量、すなわち化学量論量より少ない必要があるという条件に基づいて設定される。但し、その量は、使用する酸化剤の種類により変動する。また、HDCAの含有量の下限は、これらが少くなり過ぎると、ガス発生剤の成形が困難になるという条件に基づいて設定される。

【0025】このような観点から、HDCAの含有量は $10\sim45\text{重量\%}$ の範囲であることが望ましく、オキソ酸塩の含有量は $90\sim55\text{重量\%}$ の範囲であることが望ましい。さらに、HDCAの含有量が $25\sim45\text{重量\%}$ 、オキソ酸塩の含有量が $75\sim55\text{重量\%}$ であることがより望ましい。例えば、過塩素酸カリウムを酸化剤として使用した場合、過塩素酸カリウム 60重量\% に対し、HDCAは 40重量\% 以下が好ましい。加えて、HDCAにより結合材としての効果を得るために、HDCAがガス発生剤中に 10重量\% 以上配合されることが好ましい。

【0026】また、ガス発生剤は、HDCAとオキソ酸塩とを主成分として含有するのが望ましい。両成分が主成分とならない場合には、所要のガス発生量が得られず、ガス発生剤としての機能は発揮されない。

【0027】次に、燃焼調節剤は還元剤と酸化剤との混合物に加えることにより、燃焼反応速度を増加させてガス発生剤の燃焼速度を増加させる。この燃焼調節剤としては、可燃性のカーボンブラックや金属粉末、あるいは触媒作用のある元素周期表の第4、5、6周期に含まれる遷移元素の酸化物、塩化物、硫酸塩等の化合物が使用される。

【0028】金属粉末としてはホウ素、アルミニウム、ジルコニウム等が燃焼反応速度を増加させる効果、燃焼性や入手の容易さから好ましい。これらは燃焼の際に高

温微粒子となり、未燃焼のガス発生剤への熱伝達が効率的に行われ、燃焼速度の向上および安定燃焼を図ることができる。

【0029】遷移元素の化合物としては、燃焼反応速度を増加させる効果の大きさ、取り扱いの容易さ、入手の容易さから、周期表の第4周期に含まれる元素の化合物が好ましい。その中でも酸化チタン (TiO_2)、酸化銅 (CuO)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化クロム (Cr_2O_3)、二酸化マンガン (MnO_2)、酸化鉄 (Fe_2O_3)、酸化コバルト (Co_2O_3)、酸化ニッケル (NiO)、五酸化バナジウム (V_2O_5)、塩化鉄 ($FeCl_3$)、硫酸マンガン ($MnSO_4$)、亞クロム酸銅 ($2CuO \cdot Cr_2O_3$) が好ましい。

【0030】さらに、酸化クロム (Cr_2O_3)、酸化鉄 (Fe_2O_3)、酸化コバルト (Co_2O_3)、酸化ニッケル (NiO)、硫酸マンガン ($MnSO_4$)、亞クロム酸銅 ($2CuO \cdot Cr_2O_3$) は、燃焼反応速度を増加させたり、安定燃焼を図ったりする効果が大きく、しかも燃焼後の残渣を捕集しやすいため好ましい。

【0031】燃焼調節剤は、これらから選ばれる1種あるいは2種以上の混合物が使用される。また、その形状、粒子径などは、ガス発生剤の製造および要求される燃焼特性に適したものが適宜選択して使用される。この場合の粒子径は、良好な燃焼を得るために、 $300\mu m$ 以下であることが望ましい。

【0032】次に、燃焼調節剤は含有量が多いほど燃焼速度が増加するが、衝撃に対する着火感度が鋭敏になり、取扱い上の問題が生ずるという条件により、その含有量の上限が設定される。このような観点から、燃焼調節剤の配合量は 10重量\% 以下が好ましく、 5重量\% 以下が更に好ましい。

【0033】次に、ガス発生剤が、還元剤としてのHDCA、酸化剤としてのオキソ酸塩、燃焼調節剤および減熱剤よりなる場合について説明する。この場合に使用される、還元剤としてのHDCAおよび酸化剤としてのオキソ酸塩並びに燃焼調節剤は前述のガス発生剤で使用されるものと同様のものが使用される。

【0034】この場合のガス発生剤においては、ガス発生剤の燃焼温度をさらに低下させるために減熱剤が使用される。この減熱剤としては、分解反応により吸熱が起こる、元素周期表の第3、4、5、6周期の金属の硫酸塩水和物、硝酸塩水和物、炭酸塩、炭酸塩水和物、水酸化物および水酸化物水和物からなる群より選ばれる少なくとも一種以上が使用される。

【0035】その中でも、アルミニウム (Al)、マグネシウム (Mg)、ナトリウム (Na) 等の第3周期の金属、カルシウム (Ca)、銅 (Cu)、鉄 (Fe)、カリウム (K)、マンガン (Mn)、ニッケル (Ni)、亜鉛 (Zn) 等の第4周期の金属、スズ (Sn)、ストロンチウム (Sr) 等の第5周期の金属、バ

リウム (Ba) 等の第6周期の金属の硫酸塩水和物、硝酸塩水和物、炭酸塩、炭酸塩水和物、水酸化物、水酸化物水和物が好ましい。また、Al、Cu、Fe、Mn、Mg、Ni、Sn、Znの化合物は、分解生成物が安定、あるため好ましく、さらにその中でも、水酸化物と水和物は吸熱効果が大きいため好ましい。

【0036】減熱剤の形状・粒径などは、ガス発生剤の製造および要求される燃焼特性に適したもののが適宜選択して使用される。この場合の粒子径は、良好な燃焼を得るために、 $30.0\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

【0037】減熱剤の配合量は、ガス発生剤中3～35重量%が好ましく、5～30重量%がさらに好ましい。減熱剤の配合量がこの範囲よりも少ない場合、減熱効果が得られず好ましくない。逆に、減熱剤の配合量がこの範囲よりも多い場合、燃焼温度が低下しすぎて正常に燃焼しないといった不都合が起こる。

【0038】次に、ガス発生剤中のHDCAと酸化剤の割合は、適度な着火性と燃焼速度が得られる範囲で任意に選択される。このような観点より、HDCAと酸化剤の含有量比率は、重量で10：90～43：57の割合が好ましく、15：85～40：60の範囲がさらに好ましい。含有量比率がこの範囲を外れた場合、すなわち、HDCAの含有量が少ないと、所要のガス発生量が得られず、ガス発生剤としての機能は発揮されない。その上、ガス発生剤の成形が困難となり、目的に適した形状のガス発生剤が得られなくなる。HDCAの含有量が多い場合、有害な一酸化炭素を発生するためガス発生剤として適さなくなる。

【0039】前記減熱剤は、ガス発生剤組成物に添加されることにより、燃焼時の燃焼温度を低下させることができる。ガス発生器にはエアバッグの焼損などを防ぐための冷却剤や冷却機構が組み込まれているが、ガス発生剤の燃焼温度を低下させることにより、これら冷却剤や冷却機構を最小限のものにすることができる。従って、ガス発生器の小型化を図ることができる。

【0040】HDCAと酸化剤と燃焼調節剤との組み合わせに基づくガス発生剤の場合、配合比率のみを変えることにより、適する燃焼温度範囲とするが、これにさらに減熱剤を使用することにより、燃焼温度を低下させることができる。このため、燃料であるHDCAの配合量を増加させることができ、その結果、発生ガス量を増加させることができるとなる。

【0041】ここで、ガス発生器の冷却剤あるいは冷却機構を最小限とすることでき、かつ必要な燃焼速度を得ることができる燃焼温度とは、約1300～1500°Cである。従って、減熱剤の配合量は、燃焼温度がこの範囲内となる様に配合されることが望ましい。その配合量の範囲は、HDCAと酸化剤と燃焼調節剤と減熱剤とよりなるガス発生剤中、3～35重量%であることが好ましい。減熱剤の配合量がこの範囲よりも少ない場合、

十分な温度低減効果が得られず、燃焼温度が高くなる。一方、配合量が多すぎる場合、燃焼温度が低くなりすぎて燃焼速度が遅くなり、適正な時間内に燃え尽きて、必要量のガスを発生することが困難となる。

【0042】以上の理由により、HDCA、酸化剤、燃焼調節剤および減熱剤の配合量は、HDCAが10～42重量%、酸化剤が5～87重量%、燃焼調節剤が0.1～5重量%および減熱剤が3～35重量%の範囲内で配合されることが好ましい。配合量がこの範囲から外れた場合、燃焼温度が適正範囲より高くあるいは低くなったり、発生ガス量が少なくなったり、一酸化炭素が発生したり、さらに正常に燃焼しなくなったりするといった不都合が起こる。

【0043】なお、ガス発生剤中におけるHDCA、酸化剤、燃焼調節剤および減熱剤の合計量は、主成分となる量であることが望ましい。これらの成分の合計量が主成分とならない場合、燃焼時におけるガス発生量が低下したりして、ガス発生剤としての機能が充分に発揮されない。

【0044】この発明のガス発生剤では、ガス発生剤としての基本的性能を損なわない範囲内において、成形性を向上させるためにバインダーとなる成分を配合しても良い。このバインダーとしては、珪酸ナトリウム、粘土等の無機化合物、あるいは、セルロース、ポリエステル樹脂等の有機化合物が使用される。その配合量は、ガス発生剤中10重量%以下、好ましくは5重量%以下である。ただし、それらバインダー成分が可燃物である場合、それらが完全に酸化されるのに必要な酸化剤の增量が必要となる。

【0045】ガス発生剤は、前記のHDCA、酸化剤、燃焼調節剤あるいはHDCA、酸化剤、燃焼調節剤、減熱剤および必要により添加されるバインダー成分を所定量計量し、均一に混合することにより得られる。混合方法は通常の方法、例えば、ブレンダー、湿式混合機等による方法が採用される。そして、得られた混合物の粉体、あるいは顆粒状粒子は、目的とする燃焼特性を得るために適した形状に成形される。この成形は通常の成形方法、例えばプレス成形により行われ、ペレット状、棒状、ディスク状等に成形される。

【0046】さて、この実施形態のガス発生剤は、HDCA、オキソ酸塩および燃焼調節剤、あるいはHDC-A、オキソ酸塩、燃焼調節剤および減熱剤となる。HDCAは従来の酢酸セルロースやADCAに比べて生成熱が小さいため、ガス発生剤の燃焼時の温度が低く保持される。さらに、減熱剤を使用したガス発生剤では、減熱剤の分解反応による吸熱作用によりガス発生剤の燃焼時の温度が低く保持される。従って、燃料であるHDCAの配合量を増加させることができ、ガス発生剤の燃焼により発生するガス量を増加させることができる。

【0047】加えて、HDCAの含有量をオキソ酸塩に

に対する化学量論量よりも少なくすれば、毒性のある一酸化炭素は実質的に発生しない。しかも、H D C Aの燃焼に使用されなかつたオキソ酸塩は燃焼時に分解して酸素ガスを発生するため、水、二酸化炭素、酸素および窒素からなる生成ガスを、例えば標準状態において、約0.4～0.55リットル/gと多量に発生する。加えて、燃焼温度の低下に伴う燃焼速度の低下が燃焼調節剤により補われるため、ガス発生剤の形状を過度に薄くすることなく所要の時間内に燃焼を終了させることができる。

【0048】また、この実施形態のガス発生剤は、アジ化ナトリウムを含有していないので、取扱いが容易であり、腐食性のナトリウムやナトリウム化合物を生成するおそれはない。加えて、分解開始温度が従来のガス発生剤よりも高いので、熱安定性に優れるとともに、衝撃感度も鈍い。そのため、ガス発生剤の取扱いをより容易にすることができる。

【0049】

【実施例】以下に、実施例および比較例により、この発明のガス発生剤組成物を具体的に説明する。

(実施例1) 原材料として、平均粒径9.6μmのH D C A(永和化成工業(株)製)25重量%、平均粒径17μmの過塩素酸カリウム(日本カーリット(株)製)70重量%、亜クロム酸銅(キシダ化学(株)製の試薬)5重量%よりなる組成物が用意される。これに、水とアセトンの混合液を適量加えた後、品川式混和機((株)三栄製作所の商品名)で約20分間混合される。得られた湿った薬剤が、32メッシュの絹網を用いて裏ごしされ、乾燥される。そして、ガス発生剤として、粒径約0.5mmの造粒薬が得られた。このガス発生

剤には、水とアセトンは実質上含まれていない。

(実施例2～16および比較例1～5) 表1に示される組成で、実施例1と同様な方法によりガス発生剤が各々製造され、造粒薬が得られた。

(比較例6) 原材料として、酢化度が53%の酢酸セルロース(以下、「CA」という)(帝人(株)製)15重量%、可塑剤としてトリアセチン(以下、「TA」という)((株)大八化学工業所製)6重量%、平均粒径が17μmの過塩素酸カリウム(以下、「KP」という)(日本カーリット(株)製)79重量%よりなる組成物が用意された。これに、アセトンとメチルアルコールの混合溶剤が適量加えられ、均一に混合されて、薬塊が調製された。

【0050】次に、この薬塊が圧伸機に装填された。圧伸機には、予め直径4mmのダイスが取り付けられ、薬塊は圧力によってこのダイスに通されて押し出され、棒状に成形される。この成形物が2mmの長さに裁断されて乾燥されることにより、ペレット状のガス発生剤が得られた。

【0051】前述の方法で得られた実施例1～16および比較例1～6のガス発生剤の造粒薬あるいはペレットについて、示差走査熱量計(セイコー電子(株)製)を用いて分解開始温度が測定された。また、J I S - K - 4810の「火薬類性能試験方法」に従い、B A M摩擦試験、落錐感度試験により衝撃着火感度が測定された。その結果が、表1～3に示されている。

【0052】

【表1】

実施例 又は 比較例	組成	分解開始温度 (°C)	摩擦感度 (1/6回 発火荷重) (kgf)	落錐感度 (1/6回 発火落高) (cm)
実施例 1	HDCA KCIO ₄ 2CuO · Cr ₂ O ₃ 5重量%	259	36以上	40~50
実施例 2	HDCA KCIO ₄ 2CuO · Cr ₂ O ₃ 3重量%	261	36以上	40
実施例 3	HDCA KCIO ₄ 2CuO · Cr ₂ O ₃ 74.5重量% 0.5重量%	264	36以上	40
実施例 4	HDCA KCIO ₄ Mg(OH) ₂ 2CuO · Cr ₂ O ₃ 5重量% 3重量%	260	36以上	40~50
実施例 5	HDCA KCIO ₄ Mg(OH) ₂ 2CuO · Cr ₂ O ₃ 70重量% 5重量% 3重量%	261	36以上	50
実施例 6	HDCA KCIO ₄ Mg(OH) ₂ 2CuO · Cr ₂ O ₃ 22重量% 72.5重量% 5重量% 0.5重量%	265	36以上	40
実施例 7	HDCA KCIO ₄ CuO 25重量% 72重量% 3重量%	264	36以上	40~50
実施例 8	HDCA KCIO ₄ Mg(OH) ₂ CuO 22重量% 70重量% 5重量% 3重量%	265	36以上	40

【0053】

【表2】

実施例 又は 比較例	組成	分解開始温度 (°C)	摩擦感度 (1/6回 発火荷重) (kgf)	落錐感度 (1/6回 発火落高) (cm)
実施例 9	HDCA KCIO ₄ B 2CuO·Cr ₂ O ₃ 1重量%	263	3.6以上	3.0~4.0
実施例 10	HDCA KCIO ₄ Mg(OH) ₂ B 2CuO·Cr ₂ O ₃ 1重量%	263	3.6以上	4.0
実施例 11	HDCA KCIO ₄ B FeCl ₃ 1重量%	263	3.6以上	4.0
実施例 12	HDCA KCIO ₄ Mg(OH) ₂ B FeCl ₃ 1重量%	263	3.6以上	4.0~5.0
実施例 13	HDCA KCIO ₄ 2CuO·Cr ₂ O ₃ ZnO 1重量%	263	3.6以上	4.0
実施例 14	HDCA KCIO ₄ Mg(OH) ₂ 2CuO·Cr ₂ O ₃ ZnO 1重量%	263	3.6以上	4.0~5.0
実施例 15	HDCA KCIO ₄ B MnSO ₄ 1重量%	264	3.6以上	4.0
実施例 16	HDCA KCIO ₄ Mg(OH) ₂ B MnSO ₄ 1重量%	263	3.6以上	4.0

【0054】

【表3】

実施例 又は 比較例	組成	分解開始温度 (°C)	摩擦感度 (1/6回 発火荷重) (kgf)	落錐感度 (1/6回 発火落高) (cm)
比較例 1	HDCA KCIO ₄ 20重量% 80重量%	265	3.6以上	4.0~5.0
比較例 2	ADCA KCIO ₄ 20重量% 80重量%	212	3.6以上	3.0~4.0
比較例 3	ADCA KCIO ₄ CuO 25重量% 72重量% 3重量%	208	3.6以上	3.0~4.0
比較例 4	ADCA KCIO ₄ Mg(OH) ₂ 22重量% 73重量% 5重量%	212	3.6以上	3.0~4.0
比較例 5	HDCA KCIO ₄ Mg(OH) ₂ 22重量% 73重量% 5重量%	265	3.6以上	4.0
比較例 6	酢酸セロース トキテクン KCIO ₄ 15重量% 6重量% 79重量%	494	1.6~3.6	2.0~3.0

表3の比較例6に示されるように、CA、TAおよびK
Pからなるガス発生剤は、分解開始温度が高いため、熱

安定性には優れているが、摩擦感度が敏感であるため、取扱上充分な注意を要する。また、表3の比較例2に示した、ADCAが使用されたガス発生剤は、摩擦感度は鈍いが、分解開始温度が低いため、熱安定性が劣っている。さらに、ADCA、KPおよび酸化銅よりなるガス発生剤（比較例3）とADCA、KPおよび水酸化マグネシウムよりなるガス発生剤（比較例4）は、分解開始温度が低く、熱安定性に劣る。

【0055】これに対し、表1、2の実施例1～16に示されたガス発生剤は、比較例6のガス発生剤よりも摩擦感度が鈍いため取り扱いが容易である。しかも、比較例2～4のガス発生剤よりも分解開始温度が高いため、熱安定性に優れている。

【0056】また、ガス発生剤の造粒薬がロータリー打錠機でプレス成形されることにより、ペレット状のガス発生剤が得られる。これらのペレット状ガス発生剤が、図1に示すガス発生器1内に装填され、以下の手順に従って燃焼試験が行われ、性能について評価された。

【0057】まず、標準状態における生成ガス量が約30リットルとなるように、図1に示すガス発生器1内にガス発生剤が装填される。図1において、円筒状に形成されたガス発生器1は、その中心部に配置された点火室2と、その外周に同心円状に形成された燃焼室3と、さらにその外周に同心円状に形成された冷却捕集室4とを備えている。

【0058】電気点火器5及び点火薬6は点火室2内に配置され、通電されると点火される。ペレット状のガス発生剤7は燃焼室3内に装填され、点火薬6の点火による火炎で燃焼して窒素ガスなどのガスを発生する。冷却捕集材8、9は燃焼室3および冷却捕集室4内に配置され、生成ガスの冷却および固体の燃焼残渣を渾過捕集する。

【0059】複数の通気孔10、11は点火室2と燃焼室3との隔壁12および燃焼室3と冷却捕集室4との隔壁13にそれぞれ設けられ、点火薬6の点火による火炎

の伝播や生成ガスの流通を行う。ガス噴出孔14は冷却捕集室4の周壁15に透設され、冷却捕集室4で冷却されたガスがエアバッグ16内に噴出される。

【0060】そして、車両の衝突時などにおける信号に基づいて、点火器5により点火薬6が着火される。着火による炎が通気孔10を介して燃焼室3に伝播され、燃焼室3内のガス発生剤7が燃焼してガスを生成する。この生成ガスは冷却捕集材8、通気孔11を介してガス噴出孔14から噴出される。

【0061】次に、このガス発生器1が60リットルのタンクに取付けられ、作動された場合のタンク内温度が、 $50\mu\text{m}$ の素線径を有するアルメルクローム型熱電対で測定される。また、タンク内のガスに含まれる一酸化炭素の濃度が測定される。これらの結果が表4～6に示される。なお、表中の生成ガス量は、1gのガス発生剤が燃焼した際に生成する二酸化炭素、水、酸素および窒素の標準状態における合計容積である。

【0062】また、これとは別に、実施例1～16及び比較例1～6のガス発生剤の造粒薬を、専用の金型と手動式油圧プレス機を使用し、横5mm×縦8mm×長さ50mmの角柱状成型品（以下「ストランド」という）を作成し、燃焼速度の測定に用いた。すなわち、ストランドの側面をエポキシ樹脂でコーティングする事により、全面燃焼を防止する対策を施した後、直徑0.5mmのドリルを用いて長手方向に適当な間隔で2箇所の穴を開け、ここに燃焼時間測定用の溶断ヒューズを各穴1本づつ貫通させた。

【0063】そして、このストランド試料を所定の固定台に設置し、30気圧の加圧下で、ストランドの一端からニクロム線で点火し、燃焼面が通過する際にヒューズが溶断する瞬間を電気的に測定し、2点間の距離をその時間差で割ることにより、燃焼速度を線燃焼速度として求めた。その結果が表4～6に示されている。

【0064】

【表4】

実施例 又は 比較例	組成	生成ガス量 (ℓ/g)	タンク 内ガス 温度 (℃)	生成ガス 中のCO 濃度 (ppm)	燃焼 速度 (mm/ sec)
実施例 1	HDCA 25重量% KCIO ₄ 70重量% 2CuO·Cr ₂ O ₃ 5重量%	0.498	203	500	19.2
実施例 2	HDCA 25重量% KCIO ₄ 72重量% 2CuO·Cr ₂ O ₃ 3重量%	0.443	191	400	16.7
実施例 3	HDCA 25重量% KCIO ₄ 74.5重量% 2CuO·Cr ₂ O ₃ 0.5重量%	0.457	188	400	12.3
実施例 4	HDCA 22重量% KCIO ₄ 68重量% Mg(OH) ₂ 5重量% 2CuO·Cr ₂ O ₃ 5重量%	0.422	193	500	18.9
実施例 5	HDCA 22重量% KCIO ₄ 70重量% Mg(OH) ₂ 5重量% 2CuO·Cr ₂ O ₃ 3重量%	0.426	186	400	14.7
実施例 6	HDCA 22重量% KCIO ₄ 72.5重量% Mg(OH) ₂ 5重量% 2CuO·Cr ₂ O ₃ 0.5重量%	0.436	181	350	12.0
実施例 7	HDCA 25重量% KCIO ₄ 72重量% CuO 3重量%	0.436	187	400	13.6
実施例 8	HDCA 22重量% KCIO ₄ 70重量% Mg(OH) ₂ 5重量% CuO 3重量%	0.424	184	400	13.2

【0065】

【表5】

実施例 又は 比較例	組成	生成ガス量 (L/g)	タンク 内ガス 温度 (°C)	生成ガス 中のCO 濃度 (ppm)	燃焼 速度 (mm/ sec)	
実施例9	HDCA KCIO ₄ B 2CuO·Cr ₂ O ₃	22重量% 73重量% 4重量% 1重量%	0.428	193	400	17.3
実施例10	HDCA KCIO ₄ Mg(OH) ₂ B 2CuO·Cr ₂ O ₃	22重量% 68重量% 5重量% 4重量% 1重量%	0.421	188	400	16.4
実施例11	HDCA KCIO ₄ B FeCl ₃	22重量% 73重量% 4重量% 1重量%	0.424	195	500	18.1
実施例12	HDCA KCIO ₄ Mg(OH) ₂ B FeCl ₃	22重量% 68重量% 5重量% 4重量% 1重量%	0.416	191	400	16.9
実施例13	HDCA KCIO ₄ 2CuO·Cr ₂ O ₃ ZnO	22重量% 73重量% 4重量% 1重量%	0.423	185	400	18.1
実施例14	HDCA KCIO ₄ Mg(OH) ₂ 2CuO·Cr ₂ O ₃ ZnO	22重量% 68重量% 5重量% 4重量% 1重量%	0.419	182	350	17.4
実施例15	HDCA KCIO ₄ B MnSO ₄	22重量% 73重量% 4重量% 1重量%	0.424	194	400	17.7
実施例16	HDCA KCIO ₄ Mg(OH) ₂ B MnSO ₄	22重量% 68重量% 5重量% 4重量% 1重量%	0.420	190	400	16.5

【0066】

【表6】

実施例 又は 比較例	組成	生成ガス量 (L/g)	タンク 内ガス 温度 (°C)	生成ガス 中のCO 濃度 (ppm)	燃焼 速度 (mm/ sec)	
比較例1	HDCA KCIO ₄	20重量% 80重量%	0.429	195	400	9.8
比較例2	ADCA KCIO ₄	20重量% 80重量%	0.413	292	400	9.2
比較例3	ADCA KCIO ₄ CuO	25重量% 72重量% 3重量%	0.432	241	400	13.2
比較例4	ADCA KCIO ₄ Mg(OH) ₂	22重量% 73重量% 5重量%	0.425	213	600	9.7
比較例5	HDCA KCIO ₄ Mg(OH) ₂	22重量% 73重量% 5重量%	0.436	181	400	11.2
比較例6	酢酸セトロ-1 ト97% KCIO ₄	15重量% 6重量% 79重量%	0.385	407	600	10.5

表4、5の実施例1～16に示されるガス発生剤では、燃焼調節剤が使用されることにより、各比較例よりも燃

焼速度を増加させることができる。また、従来のガス発生剤である表6の比較例2、6に比べ、ガス温度を低下

させ、発生ガス量を増加させることができる。そして、その効果は減熱剤が使用されているガス発生剤についても発揮され、種類の異なる燃焼調節剤を同時に使用することも可能である。

【0067】なお、ADCAと過塩素酸カリウムと酸化銅よりなるガス発生剤（比較例3）では、燃焼温度が高く、ADCAと過塩素酸カリウムと水酸化マグネシウムよりなるガス発生剤（比較例4）では、燃焼温度と一酸化炭素濃度が高く、燃焼速度が低い。また、HDCaと過塩素酸カリウムよりなるガス発生剤（比較例1）やHDCaと過塩素酸カリウムと水酸化マグネシウムよりなるガス発生剤（比較例5）では、燃焼速度が低い。

【0068】また、前記実施形態より把握される技術的思想について以下に記載する。

（1）前記燃焼調節剤は、酸化クロム、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、硫酸マンガンおよび亜クロム酸銅から選ばれる少なくとも1種である請求項5に記載のガス発生剤組成物。この構成によれば、燃焼速度の向上と安定燃焼に優れるとともに、燃焼後の残渣を容易に捕集することができる。

（2）前記減熱剤は、水酸化物または水和物である請求項3に記載のガス発生剤組成物。このように構成すれば、吸熱効果を向上させてガス発生剤の燃焼温度を効果的に低下させることができる。

【0069】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明によれば以下のよう優れた効果を奏する。第1の発明のガス発

生剤組成物によれば、HDCaを使用するため、アジ化ナトリウムを必要とせず、有毒な一酸化炭素を実質的に生成しない。しかも、HDCaをオキソ酸塩からなる酸化剤で燃焼させることにより、生成ガス量を多くすることができます。ガス発生器内のガス発生剤の量を減らすことが可能となる。加えて、燃焼調節剤によって燃焼速度を増加させることにより、ガス発生剤ペレットの厚みを増加させることができるとなり、ガス発生剤ペレットの強度を増大させることができます。

【0070】第2の発明によれば、熱伝達効率を良くして、ガス発生剤の燃焼速度の向上と安定燃焼の向上を図ることができる。第3の発明によれば、減熱剤の吸熱効果により、ガス発生剤の燃焼時における燃焼温度を低下させることができ、冷却剤の量を減らすことが可能となる。従って、ガス発生器の小型軽量化を図ることができます。

【0071】第4の発明によれば、ガス発生剤の燃焼速度を向上させつつ、燃焼温度を低下させることができます。第5の発明によれば、ガス発生剤の燃焼速度を効果的に向上させることができるとともに、安定燃焼を図ることができます。

【図面の簡単な説明】

【図1】ガス発生剤の燃焼試験のためのガス発生器を示す断面図。

【符号の説明】

1…ガス発生器、7…ガス発生剤。

【図1】

